



**INPADOC  
Record**

# RU2114884C1: ORGANIC DYES CAPABLE OF FORMING LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE PHASE FOR DICHROIC LIGHT POLARIZERS

[No Image](#) | [View Cart](#)

**Add to cart:** [More choices...](#)

Country: **RU** Russian Federation

Kind: **C1** Patent

Inventor(s): **KHAN I.G.**, Russian Federation  
**BOBROV JU.A.**, Russian Federation  
**IGNATOV L.JA.**, Russian Federation  
**SHISHKINA E.JU.**, Russian Federation

Applicant(s): **ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "KVANTAT INVEST"**, Russian Federation  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: **July 10, 1998** / Oct. 8, 1995

Application Number: **RU1995000117377**

IPC Class: **C09B 57/00, C09K 19/00, G02B 5/30;**

ECLA Code: none

Priority Number(s): Oct. 8, 1995 **RU1995000117377**

Abstract: FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: organic dyes capable of forming lyotropic liquid crystalline phase are used as dyes for dichroic light polarizers. The present invention describes new dyes which are sulfonic acids of polycyclic dyes or mixtures thereof capable of forming lyotropic liquid crystalline phase. Dichroic light polarizers based on said dyes have improved polarization characteristics (Kd is more than 15). The present invention also describes 14 structures of new dyes. EFFECT: improved properties of the organic dyes. 1 tbl

Family:

Patent	Issued	Filed	Title
WO9616015A1	May 30, 1996	Nov. 17, 1995	DICHROIC LIGHT POLARIZERS
US6049428	April 11, 2000	Aug. 4, 1997	Dichroic light polarizers
SE792257R1	Sept. 3, 1997		

<b>RU2114884C1</b>	July 10, 1998	Oct. 8, 1995	ORGANIC DYES CAPABLE OF FORMING LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE PHASE FOR DICHROIC LIGHT POLARIZERS
RU2110822C1	May 10, 1998	Nov. 18, 1994	MATERIAL FOR DICHROIC LIGHT POLARIZERS
RU2110818C1	May 10, 1998	July 31, 1995	DICHROIC LIGHT POLARIZER AND ITS MANUFACTURING PROCESS
NL792257R1	Sept. 3, 1997		
MX9616015W1	May 30, 1996		
MW9616015W1	May 30, 1996		
MN9616015W1	May 30, 1996		
MK9616015W1	May 30, 1996		
MG9616015W1	May 30, 1996		
MD9616015W1	May 30, 1996		
LV9616015W1	May 30, 1996		
LU9616015W1	May 30, 1996		
LT9616015W1	May 30, 1996		
LR9616015W1	May 30, 1996		
LK9616015W1	May 30, 1996		
LI792257R1	Sept. 3, 1997		
KZ9616015W1	May 30, 1996		
KR9616015W1	May 30, 1996		
KP9616015W1	May 30, 1996		
KG9616015W1	May 30, 1996		
KE9616015W1	May 30, 1996		
JP9616015W1	May 30, 1996		
IT792257R1	Sept. 3, 1997		
IS9616015W1	May 30, 1996		
HU9616015W1	May 30, 1996		
GE9616015W1	May 30, 1996		
GB9616015W1	May 30, 1996		
GB792257R1	Sept. 3, 1997		
FR792257R1	Sept. 3, 1997		
FI9616015W1	May 30, 1996		
ES9616015W1	May 30, 1996		
EP792257A4	Jan. 19, 2000	Nov. 17, 1995	DICHROIC LIGHT POLARIZERS
EP792257A1	Sept. 3, 1997	Nov. 17, 1995	DICHROIC LIGHT POLARIZERS
EE9616015W1	May 30, 1996		

DK9616015W1	May 30, 1996	
DE9616015W1	May 30, 1996	
DE792257R1	Sept. 3, 1997	
CZ9616015W1	May 30, 1996	
CN9616015W1	May 30, 1996	
CH9616015W1	May 30, 1996	
CH792257R1	Sept. 3, 1997	
CA9616015W1	May 30, 1996	
BY9616015W1	May 30, 1996	
BR9616015W1	May 30, 1996	
BG9616015W1	May 30, 1996	
BB9616015W1	May 30, 1996	
AU9616015W1	May 30, 1996	
AU4405996A1	June 17, 1996	Nov. 17, 1995
AT9616015W1	May 30, 1996	
AP9616015W1	May 30, 1996	
AM9616015W1	May 30, 1996	
AL9616015W1	May 30, 1996	
55 family members shown above		

DICHROIC LIGHT POLARIZERS

Other Abstract Info: CHEMABS 125(12)145087T DERABS C1996-268490

Foreign References: (No patents reference this one)



**Alternative  
Searches**



Patent Number



Boolean Text



Advanced Text

**Nominate this  
invention  
for the Gallery...**

**Browse**



U.S. Class  
by title



U.S. Class  
by number



IBM Technical  
Disclosure Bulletin

Privacy | Legal | Gallery | IP Pages | Advertising | FAQ | Contact Us



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ  
И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)

# ПАТЕНТ

№ 2114884

на **ИЗОБРЕТЕНИЕ**  
"Органические красители, способные к образованию лиотропной  
жидкокристаллической фазы, для дихроичных поляризаторов  
света"

Патентообладатель (ли): Поларайзер Интернэшнл, ЛЛСи. (US)

Автор (авторы): Хан Ир Гвон (RU), Бобров Юрий  
Александрович (RU), Игнатов Леонид Ярославович (RU) и  
Шишкина Елена Юрьевна (RU)

---

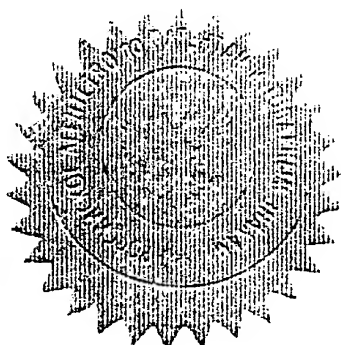
Приоритет изобретения 8 октября 1995г.

Дата поступления заявки в Роспатент 8 октября 1995г.

Заявка № 95117377

Зарегистрирован в Государственном 10 июля 1998г.  
реестре изобретений

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР



ПАТЕНТ ПЕРЕУСТУПЛЕН фирме

"ОПТИВА, Инк"

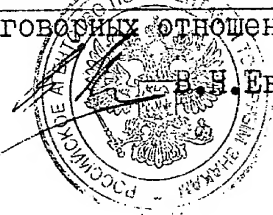
(США)

ДОГОВОР ЗАРЕГИСТРИРОВАН

14.04.99., № 8532/99

Начальник Отдела лицензий

и договорных отношений



В.Н.Евдокимова



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU (11) 2114884 (13) C1

(51) 6 C 09 B 57/00, C 09 K 19/60,  
G 02 B 5/30

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

(21) 95117377/04 (22) 08.10.95  
(46) 10.07.98 Бюл. № 19  
(72) Хан И.Г.(RU), Бобров Ю.А.(RU),  
Игнатов Л.Я.(RU), Шишкина Е.Ю.(RU)  
(71) Закрытое акционерное общество  
"Квантат Инвест" (RU)  
(73) Поларайзер Интернэшнл, ЛЛСи. (US)  
(56) 1. US, патент, 5007942, G 02 B 5/30,  
1993. 2. РСТ, заявка, 94/28073, C 09 B  
31/147, 1994.  
(54) ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ,  
СПОСОБНЫЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ЛИОТ-  
РОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
ФАЗЫ, ДЛЯ ДИХРОИЧНЫХ ПОЛЯРИЗА-  
ТОРОВ СВЕТА

2

(57) Органические красители, способные к  
образованию лиотропной жидкокристалли-  
ческой фазы, рекомендуются для примене-  
ния в качестве красителей для дихроичных  
поляризаторов света. Предлагаются новые  
красители, представляющие собой сульфо-  
кислоты полициклических красителей, или  
их смеси, способные к образованию лиот-  
ропной жидкокристаллической фазы. Дих-  
роичные поляризаторы света на основе  
этих красителей имеют повышенные поля-  
ризационные характеристики ( $K_d$  выше  
15). 14 структур новых красителей. 1 табл.

RU  
2114884

C1

RU  
2114884  
C1

Изобретение относится к органическим красителям для дихроичных поляризаторов света (ДПС).

Полученные на основе заявляемых красителей ДПС могут быть использованы там, где предполагаются жесткие условия производства и эксплуатации изделий, например в автомобильной промышленности при изготовлении ламинированных стекол, в осветительной аппаратуре, в производстве стекол для строительства и архитектуры, то есть в тех областях, где невозможно применение традиционных поляризаторов света на основе пленок поливинилового спирта, окрашенных в массе йодом или дихроичными красителями и ориентированных механическим растяжением в одном направлении [1], из-за их низкой термо- и радиационной устойчивости, а также высокой стоимости. ДПС на основе заявляемых красителей могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является ДПС на основе органических красителей, представляющих собой сульфокислоты изо- и полициклических соединений или их смеси, которые способны к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы, что позволяет получать на их основе стабильные лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и композиции на их основе [2].

Известный материал на основе красителя дополнительно может содержать низкомолекулярные смешивающиеся с водой органические соединения, антиоксиданты и/или ингибиторы, и/или поверхностно-активные вещества (ПАВ).

При нанесении известного материала [2] на поверхность подложки при одновременном механическом ориентировании с последующим отверждением при удалении растворителя образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), которое преобразует естественный свет в поляризованный.

Полученные на основе известных красителей ДПС обладает высокой термо- и светостойкостью и имеют достаточно высокие поляризационные характеристики.

В то же время известные красители имеют некоторые недостатки, которые ограничивают область применения ДПС на их основе. В частности, применяемые в известном материале красители не позволяют получать ДПС желтого, красного, зеленого и серого цветов с высокими поляризационными характеристиками, достаточными для

применения их в производстве ЖК дисплеев и индикаторов высокого разрешения.

Задачей изобретения является получение органических красителей, на основе которых можно получать ДПС желтого, красного, зеленого и серого цветов с высокими поляризационными характеристиками ( $K_d$  не менее 15).

Поставленная задача согласно изобретению решается благодаря синтезу органических красителей типа I-XIV или их смесей, которые способны к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

При нанесении ЛЖК красителей I-XIV или их смесей на поверхности подложки образуется ПП, представляющее собой ориентационно упорядоченные ансамбли молекул красителя, в которых плоскости молекул и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно оси макроскопической ориентации.

Существенным отличием изобретения является синтез органических красителей типа I-XIV (все формулы представлены в конце описания), которые способны к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы и в молекулах которых вектор дипольного момента оптического перехода, определяющего цвет ПП, лежит в плоскости подложки или составляет с ней небольшой угол, причем его проекция на плоскость подложки имеет отклонение от перпендикуляра к оси макроскопической ориентации, не превышающее  $20^\circ$ , что обеспечивает достижение высокого дихроичного отношения ( $K_d$  не менее 15).

Использование органических красителей I-XIV в материале для ДПС позволяет реализовать так же, как и в случае известного материала [2], способ ориентации ЛЖК, основанный на механическом упорядочении ЛЖК, которое может быть осуществлено при наложении сдвигового усилия или при действии сил, вызывающих деформацию натяжения на мениске, образующемся при расклинивающем отрыве одной поверхности от другой, между которыми распределен слой ЛЖК.

Перечисленные способы ориентации ЛЖК могут осуществляться также одновременно с нанесением ЛЖК на поверхность подложки, в что числе по технологии "roll to roll". При этом так же, как и в случае известного материала [2], могут быть использованы различные узлы нанесения в виде щельевой фильеры, ракеля в форме

невращающегося или катящегося цилиндра и т.д.

На основе заявляемых красителей ПП может быть получено на твердой плоской, сферической или цилиндрической, прозрачной или отражающей поверхности органического или неорганического стекла, силикатного стекла с напыленным полупроводниковым слоем, пластины кремния с напыленным слоем алюминия и т.п. ПП может быть нанесено также на гибкую полимерную пленку из полиэтилентерефталата, поликарбоната, триацетилцеллюлозы и других пленочных материалов.

Применение органических красителей I-XIV позволяет также реализовать технологию послойного нанесения ПП. При этом последующий слой ПП того же красителя или другого может быть нанесен непосредственно на предыдущий либо на промежуточный слой из прозрачного материала. При этом направление оси поляризации второго слоя относительно оси поляризации первого слоя может составлять угол от 0 до 9°.

Применение материала на основе заявляемых красителей позволяет также использовать различные клеи для получения разного рода ламинированных структур, например триплексных стекол или многослойных пленок, что представляет интерес для автомобильной промышленности и архитектуры.

Все это дает возможность на основе заявляемых красителей изготавливать ДПС самого различного назначения. Высокие поляризационные характеристики ПП позволяют использовать ДПС на основе заявляемых красителей для ЖК дисплеев и индикаторов.

Вышеизложенное иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Синтез красителя формулы I, R - H, n = 2.

5 г красителя кубового золотисто-желтого ЖХ растворяют в 5 мл 5 - 50%-ного олеума, нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре в течение 7 ч. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют 170 мл воды, добавляют 40 г хлористого натрия. Полученную суспензию нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре в течение 10 мин, после чего фильтруют в горячем виде. Осадок отжимают и промывают 13%-ным раствором хлористого натрия до отсутствия сульфат-аниона. Осадок высушивают, кипятят с 30 мл 16%-ной соляной кислоты и фильтруют. Полученный осадок промывают 10%-ной соляной кислотой, затем изопропиловым спиртом и сушат.

Получают 5,06 г красителя формулы I, n = 2. Найдено %: S 11,69; 11,88.  $C_{24}H_{12}S_2O_8 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 11,37.

Аналогичным образом сульфированием антранона получают краситель формулы IV, n = 2. Найдено %: S 13,12; 13,56.  $C_{23}H_{11}O_8S_2$ . Вычислено %: S 13,37.

Аналогичным образом сульфированием изовиалонтона получают краситель формулы IX, n = 3. Найдено %: S 12,58; 13,23.  $C_{34}H_{16}O_{11}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: S 12,82.

Аналогичным образом сульфированием виалонтона получают краситель формулы X, n = 4. Найдено %: S 14,80; 14,95.  $C_{34}H_{16}O_{14}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 15,12.

Аналогичным образом сульфированием кубового серого С получают краситель формулы XIII, n = 4. Найдено %: S 11,78; 11,80.  $C_{45}H_{21}N_3O_{16}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 12,11.

Изготовление лиотропного жидкого кристалла красителя.

а) 2,5 г красителя, например, формулы I, n = 2, свободного от минеральных примесей, растворяют при нагревании в 7,5 мл дистиллированной воды, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и с помощью раствора основания, например аммиака или щелочи, доводят до значения pH 5 - 6. Наличие жидкокристаллической фазы зафиксировано при наблюдении образца под поляризационным микроскопом, оборудованным двумя скрещенными поляризаторами.

б) 2,5 г красителя I, n = 2, свободного от минеральных примесей, растворяют в смеси 75 мл воды и 25 мл изопропилового спирта, в полученный раствор добавляют 10%-ный раствор аммиака до значения pH 5 - 6, затем отфильтровывают от механических примесей и концентрируют за счет удаления растворителя до массы 10 г. Получают 10 г ЛЖК.

Изготовление дихроичных поляризаторов света.

Нанесение ПП на пленку полиэтилентерефталата (ПЭТ). (Все эксперименты по нанесению ПП проводятся при 20-25°C и относительной влажности 70%).

Нанесение щельевой фильерой. Пленка ПЭТ толщиной 50 мкм, шириной 120 мм и длиной 1000 мм уложена между прижимным цилиндром, имеющим диаметр 40 мм и длину 200 мм, и фильерой. Фильера имеет объем 5 мл, ее щель - ширину 300 мкм и длину 100 мм. Рабочая поверхность фильеры, особенно ее край, тщательно отполирован и не имеет царапин. Пленка ПЭТ прижата к поверхности фильеры с усилием около 10 Н;



ЖК заливают в фильеру (для улучшения смачиваемости в ЖК может быть добавлен ПАВ, концентрация ПАВ 0,2%), пленку протягивают со скоростью 150 мм/с. На поверхности пленки образуется ориентированный слой красителя, после высыхания он имеет пропускание  $T_0 = 40\%$  и значение  $K_d$  в максимуме поглощения 15,6.

Нанесение с помощью ракеля в форме возвращающегося цилиндра. Пленка ПЭТ пропускается между двумя стальными цилиндрами диаметром 20 мм и длиной 1000 мм. Поверхность цилиндров тщательно отполирована. Толщина ПП задается прокладками, расположенными по краям цилиндра и имеющими толщину 60 мкм. 2 мл ЖК наносят в виде полосы шириной 5-10 мм на поверхность пленки непосредственно перед цилиндром. Затем пленку протягивают между цилиндрами со скоростью 150 мм/с. После высыхания ПП имеет следующие параметры: пропускание  $T_0 = 38\%$  и  $K_d = 15$ .

Нанесение катящимся цилиндром. Цилиндр диаметром 20 мм и длиной 200 мм помещен на плоской поверхности без возможности двигаться вдоль нее, но с возможностью вращения вокруг своей оси. На краях цилиндра закрепляются прокладки толщиной 10 мкм. Один конец пленки пропускают между цилиндром и плоской поверхностью, перед цилиндром на пленку наносят около 1 мл ЖК и затем пленку протягивают со скоростью 150 мм/с. При этом катящийся цилиндр распределяет ЖК в однородный слой. После высыхания ПП имеет следующие параметры:  $T_0 = 45\%$ ,  $K_d = 17$ .

Нанесение при разрыве двух пленок. Два цилиндра диаметром 20 мм и длиной 200 мм закрепляют неподвижно на столе на высоте 150 мм от его поверхности и на расстоянии 110 мкм один от другого. Концы двух пленок толщиной 50 мкм пропускают между цилиндрами на расстояние 150 мм. 0,5 мл ЖК наносят в промежуточное пространство между цилиндрами на поверхность обеих пленок. Затем обе пленки одновременно протягивают вниз с одновременным разведением со скоростью 50 мм/с. После высыхания ПП имеет  $T_0 = 45\%$ ,  $K_d = 16,8$ .

Нанесение ПП на твердую поверхность.

Нанесение с помощью ракеля в форме невозвращающегося цилиндра. Стеклопластину размером 10 на 100 мм<sup>2</sup> и толщиной 2 мм тщательно отмывают и высушивают. На край пластины наносят в виде полосы 1 мл ЖК. Пластины закрепляют на столике, который может двигаться

прямолинейно. Ракель диаметром 20 мм и длиной 200 мм прижимают к пластине. Толщина формируемого слоя задается двумя прокладками толщиной 10 мкм, закрепленными на цилиндре на расстоянии 80 мм друг от друга. Столик с закрепленной пластиной движется со скоростью 100 мм/с относительно неподвижного цилиндра. После высыхания ПП имеет следующие параметры:  $T_0 = 43\%$ ,  $K_d = 16$ .

Нанесение с помощью катящегося цилиндра. Стеклопластину с нанесенным на нее ЖК закрепляют на столике, который может двигаться прямолинейно. По продольным краям пластины закрепляют две прокладки толщиной 10 мкм и шириной 5 мкм. Цилиндр, способный вращаться вокруг своей оси, диаметром 20 мм и длиной 200 мм помещают на край пластины. Столик движется со скоростью 200 мм/с относительно цилиндра таким образом, чтобы цилиндр катился по поверхности пластины. При этом ЖК равномерно распределяется и ориентируется на поверхности пластины. После высыхания ПП имеет следующие параметры:  $T_0 = 45\%$ ,  $K_d = 15$ .

Нанесение при отрыве пленки от поверхности твердой пластины. На изготовленную пластину с закрепленными на продольных краях прокладками толщиной 10 мкм наносят 0,3 мл ЖК. Затем пластину покрывают пленкой ПЭТ шириной 80 мм, длиной 100 мкм и толщиной 2 мкм. ЖК распределяют вдоль поверхности пластины с помощью валика, после чего пленку отрывают, начиная с одного из краев, со скоростью 50 мм/с. После высыхания ПП имеет следующие параметры:  $T_0 = 44\%$ ,  $K_d = 16,2$ .

Пример 2. Синтез красителя формулы I, R - H, n = 3.

5 г красителя кубового золотисто-желтого ЖХ растворяют в 50 мл 20-45%-ного олеума, добавляют 0,03 г сульфата ртути и нагревают до 115°C. Реакционную массу выдерживают при 110-120°C в течение 8 ч. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до концентрации серной кислоты 50% и добавляют 25 г хлористого натрия. Полученную суспензию нагревают до 80°C и фильтруют. Остаток промывают 12%-ным раствором хлористого натрия, затем 16%-ной соляной кислотой, после чего промывают изопропиловым спиртом и сушат. Получают 5,4 г красителя формулы I, n = 3. Найдено %: S 14,89; 15,03.  $C_{24}H_{12}O_{11}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: S 15,36.

Аналогичным образом сульфированием кубового золотисто-желтого КХ получают

краситель формулы I, R - Br, n = 2. Найдено %: Br 23,44; 23,68; S 9,00; 9,12.  $C_{24}H_{10}Br_2O_8S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Br 23,32; S 9,33.

Аналогичным образом получают краситель формулы I, R - антрахинонил-1-амино, n = 4. Найдено %: N 2,40; 2,54; S 10,78; 10,81.  $C_{52}H_{28}N_2O_{18}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: N 2,39; S 10,96.

Аналогичным образом сульфированием красителя кубового чисто-желтого 4К получают краситель формулы II, n = 4. Найдено %: S 12,97; 12,68; N 2,56; 2,64.  $C_{42}H_{18}N_2O_{18}S_4$ . Вычислено %: S 13,25; N 2,90.

Аналогичным образом сульфированием кубового серого 2С получают краситель формулы IV, R - антрахинонил-1-амино, n = 4. Найдено %: N 2,36; 2,61; S 10,98; 11,00.  $C_{50}H_{24}N_2O_{18}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: N 2,46; S 11,23.

Аналогичным образом сульфированием кубового темно-зеленого Ж получают краситель формулы XII, R - а), n = 3. Найдено %: S 12,24; 12,57; N 1,80; 2,01.  $C_{31}H_{15}NO_{12}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: S 12,94; N 1,88.

Аналогичным образом сульфированием 9-бромпроизводного кубового темно-зеленого Ж получают краситель формулы XII, R - б), n = 2. Найдено %: S 7,98; 8,12; Br 9,55; 9,60; N 1,45; 1,67.  $C_{31}H_{14}BrNO_9S_2 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 8,44; Br 9,73; N 1,70.

Аналогичным образом сульфированием кубового серого 23 получают краситель формулы XII, R - с), n = 4. Найдено %: S 11,57; 11,88.  $C_{45}H_{22}N_2O_{17}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 12,08.

Пример 3. Синтез красителя формулы III, R - H, n = 2.

5 г дифталоилкарбазола растворяют в смеси 10 мл 20%-ного олеума и 20 мл хлорсульфоновой кислоты и нагревают при 85-90°C в течение 10-12 ч. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают и разбавляют водой до получения 50%-ной соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 16%-ной соляной кислотой и высушивают. Затем осадок растворяют в 150 мл воды при значении pH 6 и добавляют 100 мл изопропилового спирта. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают смесью вода - изопропанол в соотношении 1:1 и сушат. Получают 5,8 г красителя III, R - H, n=2. Найдено %: S 9,34; 9,65; N 2,00; 2,35.  $C_{28}H_{13}NO_{10}S_2 + 4H_2O$ . Вычислено %: S 9,73; N 2,12.

Вычислено %: S 10,94; N 4,38.

Аналогичным образом получают при сульфировании 5,5'-дibenзоиламино-дифталоилкарбазола краситель формулы III, R - NHCOPh, n=4. Найдено %: S 11,87; 11,98; N 3,98; 4,11.  $C_{42}H_{23}N_3O_{18}S_4$ . Вычислено %: S 12,13; 4,26.

Аналогичным образом, сульфированием гидроксифенилимида метил-бензимидазола 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (HTKK) получают краситель формулы V, R - OH, R' - CH<sub>3</sub>, n = 3. Найдено %: N 5,33; 5,60; S 12,00; 12,23.  $C_{27}H_{15}N_3O_{13}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 5,68; S 12,99.

Аналогичным образом, сульфированием бутилфенилимида хлорбензимидазола HTKK получают краситель формулы V, R - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' - Cl, n = 2. Найдено %: Cl 4,68; 5,12; N 5,33; 5,60; S 8,90; 9,23.  $C_{30}H_{20}ClN_3O_9S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Cl 5,06; N 5,99; S 9,12.

Аналогичным образом сульфированием этоксифенилимида метил-бензимидазола HTKK получают краситель формулы V, R - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, R' - CH<sub>3</sub>, n = 3. Найдено %: N 5,00; 5,32; S 11,90 12,45.  $C_{29}H_{19}N_3O_{13}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 5,48; S 12,52.

Аналогичным образом сульфированием бромфенилимида метилбензимидазола HTKK получают краситель формулы V, R - Br, R' - CH<sub>3</sub>, n = 2. Найдено %: Br 10,77; 10,98; N 5,45; 5,71; S 9,56; 9,79.  $C_{27}H_{15}BrN_3O_9S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Br 11,36; N 5,97; S 9,09.

Аналогичным образом сульфированием гидроксифенилимида метилбензимидазола 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ПТКК) получают краситель формулы VI, R - OH, R' - CH<sub>3</sub>, n = 3. Найдено %: N 5,54; 5,76; S 11,87; 12,00.  $C_{31}H_{19}N_3O_{13}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 5,32; S 12,14.

Аналогичным образом сульфированием бутилфенилимида хлорбензимидазола ПТКК получают краситель формулы VI. R - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' - Cl, n = 2. Найдено %: Cl 4,32; 4,40; N 5,34; 5,39; S 8,90; 9,34.  $C_{34}H_{24}ClN_3O_9S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Cl 4,71; N 5,57; S 8,49.

Аналогичным образом сульфированием метоксифенилимида бензимидазола 3,4,9,10-антантротетракарбоновой кислоты (ААТКК) получают краситель формулы VII, R - CH<sub>3</sub>O, R' - H, n=3. Найдено %: N 4,59; 4,76; S 10,45; 10,51.  $C_{39}H_{17}N_3O_{15}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 4,75; S 10,85.

Аналогичным образом сульфированием метилфенилимида бромбензимидазола ААТКК получают краситель формулы VII, R - CH<sub>3</sub>, R' - Br, n=2. Найдено %: Br 8,56;

8,70; N 4,33; 4,50; S 7,69; 7,90.  $C_{39}H_{16}BrN_3O_{11}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Br 9,07; N 4,76; S 7,26.

Аналогичным образом сульфированием дигидроксизовиолантрона получают краситель формулы IX, R - OH, n = 2. Найдено %: S 8,98; 9,08.  $C_{34}H_{16}O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: S 9,37.

Аналогичным образом сульфированием диметоксизовиолантрона получают краситель формулы IX, R - CH<sub>3</sub>, n = 2. Найдено %: S 9,65; 9,49.  $C_{36}H_{18}O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: S 9,03.

Аналогичным образом сульфированием диметоксизовиолантрона получают краситель формулы X, R - CH<sub>3</sub>, n = 2. Найдено %: 9,75; 9,60.  $C_{36}H_{18}O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: S 9,03.

Аналогичным образом сульфированием дианилино дихлорпиренхинола получают краситель формулы XI, R - H, n=2. Найдено %: S 9,88; 9,95.  $C_{28}H_{18}Cl_2N_2O_8S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: S 9,42.

Аналогичным образом сульфированием ди(4-хлоранилино)дихлорпиренхинона получают краситель формулы XI, R - 4-Cl, n = 2. Найдено %: S 8,78; 8,90.  $C_{28}H_{16}Cl_4N_2O_8S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: S 8,55.

Аналогичным образом сульфированием кубового серого С получают краситель формулы XIII, n=3. Найдено %: S 10,97; 11,21.  $C_{45}H_{21}N_3O_{13}S_3$ . Вычислено %: S 10,60.

Пример 4. Синтез красителя формулы V, R - R' - H, n = 2.

10 г фенилимида бензимидазола НТКК растворяют в 50 мл 10%-ного олеума и нагревают при 80-85°C в течение 4 ч. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают и разбавляют 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают концентрированной соляной кислотой до отсутствия в промывной воде сульфат-аниона, отжимают и сушат. Получают 12,45 г красителя V, R - R' - H, n=2. Найдено %: N 6,98; 7,10; S 11,67; 11,73.  $C_{26}H_{13}N_3O_9S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: N 7,30; S 11,13.

Аналогичным образом сульфированием метоксифенилимида бензимидазола НТКК получают краситель формулы V, R - CH<sub>3</sub>O, R' - H, n = 2. Найдено %: N 6,33; 6,40; S 10,34; 10,50.  $C_{27}H_{15}N_3O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: N 6,55; S 9,98.

Аналогичным образом получают краситель формулы V, R - NHPh, R' - H, n = 4. Найдено %: N 5,89; 6,10; S 13,90; 14,11.  $C_{32}H_{18}N_4O_{15}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: N 6,24; S 14,25.

Аналогичным образом получают краситель формулы V, R - OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' - CH<sub>3</sub>, n = 3. Найдено %: 4,78; 5,10; S 11,45; 11,63.  $C_{33}H_{19}N_3O_{13}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 5,15; S 11,78.

Аналогичным образом сульфированием фенилимида бензимидазола ПТКК получают краситель формулы VI, R - R' - H, n = 2. Найдено %: N 5,87; 5,90; S 9,99; 10,12.  $C_{30}H_{17}N_3O_9S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: N 6,33; S 9,65.

Аналогичным образом сульфированием метоксифенилимида бензимидазола ПТКК получают краситель формулы VI, R - CH<sub>3</sub>O, R' - H, n = 2. Найдено %: N 5,34; 5,60; S 9,45; 9,63.  $C_{31}H_{19}N_3O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: N 5,91; S 9,00.

Аналогичным образом получают краситель формулы VI, R - NHPh, R' - H, n=4. Найдено %: N 5,46; 5,66; S 13,00; 13,47.  $C_{36}H_{22}N_4O_{15}S_4 + 4H_2O$ . Вычислено %: N 5,89; S 13,47.

Аналогичным образом сульфированием этоксифенилимида бромбензимидазола ПТКК получают краситель формулы VI, R - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, R' - Br, n=2. Найдено %: Br 9,78; 9,90; N 4,98; 5,12; S 8,23; 8,45.  $C_{32}H_{20}BrN_3O_{10}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Br 10,18; N 5,34; S 8,14.

Аналогичным образом сульфированием фенилимида бензимидазола ААТКК получают краситель формулы VII, R - R' - H, n=2. Найдено %: N 4,87; 4,90; S 8,45; 8,64.  $C_{38}H_{15}N_3O_{11}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: N 5,32; S 8,11.

Аналогичным образом сульфированием этоксифенилимида хлорбензимидазола ААТКК получают краситель формулы VII, R - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, R' - Cl, n=2. Найдено %: Cl 3,67; 3,90; N 4,34; 4,51.  $C_{40}H_{18}ClN_3O_{12}S_2 + 2H_2O$ . Вычислено %: Cl 4,08; N 4,83; S 7,36.

Аналогичным образом получают краситель формулы VII, R - OPh, R' - CH<sub>3</sub>, n = 3. Найдено %: N 3,99; 4,27, S 9,45; 9,81.  $C_{45}H_{21}N_3O_{15}S_3 + 3H_2O$ . Вычислено %: N 4,23; S 9,67.

Пример 5. Синтез красителя формулы VIII, R - CH<sub>3</sub>O.

10 г диметокситиониндиго растворяют в 50 мл 18 - 25%-ного олеума и выдерживают при комнатной температуре в течение 15 - 18 ч до водорастворимой пробы. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до получения 50%-ной серной кислоты, добавляют 25 г хлористого натрия, нагревают до 50°C и фильтруют. Осадок промывают 15%-ным раствором хлористого натрия, затем 16%-ной соляной

кислотой до отсутствия сульфат-аниона и сушат. Полученный осадок кипятят с 100 мл этилового спирта и фильтруют горячим, после чего промывают 20 мл спирта и сушат. Получают 12,4 г красителя формулы V, R -  $\text{CH}_3\text{O}$ . Найдено %: S 21,77; 21,89.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: S 21,81.

Аналогичным образом, сульфированием тиюиндиго оранжевого КХ получают краситель формулы V, R -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Найдено %: S 20,34; 20,42.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: S 20,82.

Аналогичным образом сульфированием тиюиндиго розового 2С получают краситель формулы V, R - Cl. Найдено %: S 22,26; 22,44; Cl 12,09; 12,23.  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: S 22,86; Cl 12,64.

Аналогичным образом сульфированием дианизидино-дихлорпиренхинона получают краситель формулы VIII, R -  $\text{CH}_3\text{O}$ , n=2. Найдено %: S 8,33; 8,50; Cl 10,05; 10,10; N 3,60; 3,68.  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: S 8,65; Cl 9,58; N 3,78.

Аналогичным образом сульфированием соответствующих замещенных дифениламинодихлорпиренхинона получают красители формулы VIII, где R -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

Аналогичным образом сульфированием соответствующих производных 6-ариламинопиримидантронов получают красители формулы XIV: R - Ph, R' -  $\text{CH}_3$ , X - H, n=2.

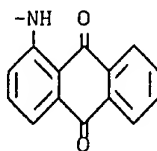
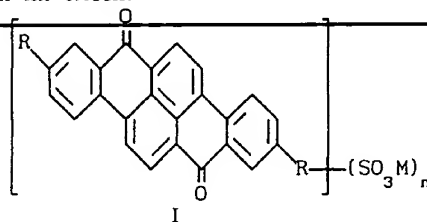
Найдено %: N 6,66; 6,89; S 10, 78; 10,90.  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: N 7,04; S 10,72. R - H, R' -  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , X - Br, n=2. Найдено %: Br 11,78; 11,90; N 7,98; 8,30; S 8,97; 9,20.  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: Br 11,82; N 8,27; S 9,45. R -  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' -  $\text{OC}_6\text{H}_5$ , X - H, n=2. Найдено %: N 5,01; 5,33; S 11,90; 12,25.  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: N 5,43; S 12,42. R -  $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , R' -  $\text{OC}_6\text{H}_5$ , X -  $\text{SO}_3\text{H}$ , n=2. Найдено %: Cl 4,00; 4,34; N 4,90; 5,11; S 11,78; 11,98.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_{11}\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: Cl 4,39; N 5,20; S 11,89.

Характеристики полученных на основе заявляемых красителей ПП представлены в таблице, из которой следует, что заявляемые красители позволяют получать ДПС желтого, красного, зеленого и, что очень важно, серого цветов с высокими поляризационными характеристиками (дихроичное отношение больше 15).

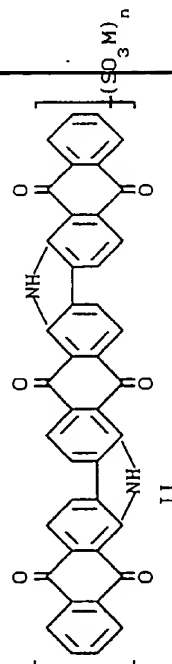
Таким образом, заявляемые красители позволяют улучшить по сравнению с прототипом поляризационные характеристики ДПС ( $K_d$  выше 15 против 7 - 10 для прототипа). Это позволяет использовать ДПС на основе заявляемых красителей не только в автомобильной промышленности и архитектуре, но и в производстве устройств записи и отображения информации на жидких кристаллах высокого разрешения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

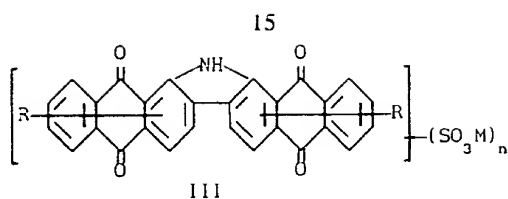
Органические красители формул I-XIV или их смеси:



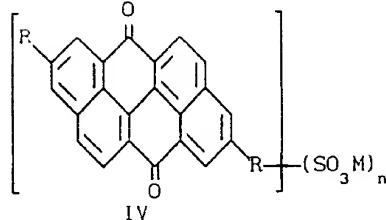
где R = H, Br,  $\text{NHAr}$ ,  
M - катион; n = 2 - 4,



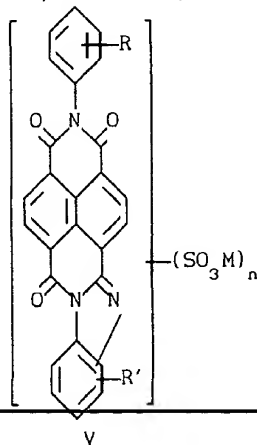
где M - катион; n = 2 - 4,



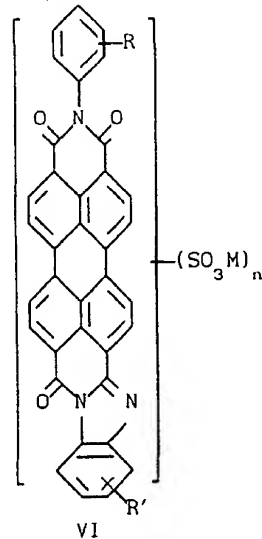
где R = H, NHCOPh;  
n = 2 - 4; M - катион,



где R = H, Br, NHAr,  
M - катион; n = 2 - 4,



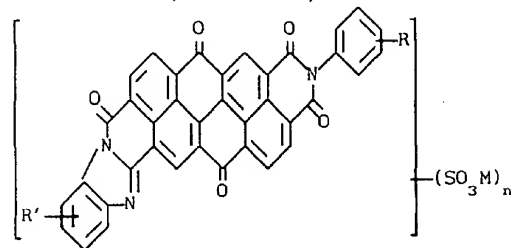
где R, R' = H, Hal, Alk, OAlk, OPh, ArNH;  
M - катион; n = 2 - 4,



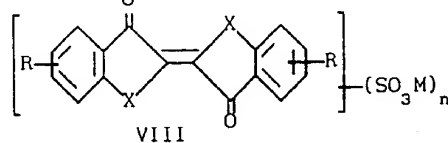
2114884

16

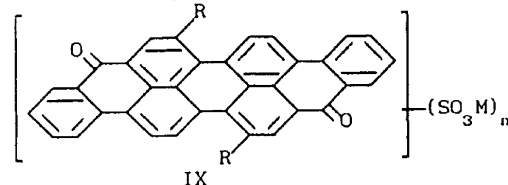
где R, R' = H, Hal, Alk, OAlk, OPh, ArNH;  
M - катион; n = 2 - 4,



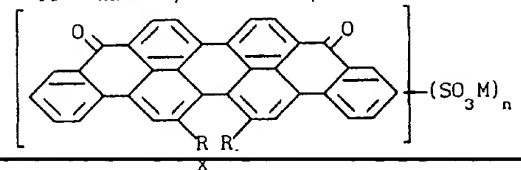
где R, R' = H, Hal, Alk, OAlk, OPh, ArNH;  
M - катион; n = 2 - 4,



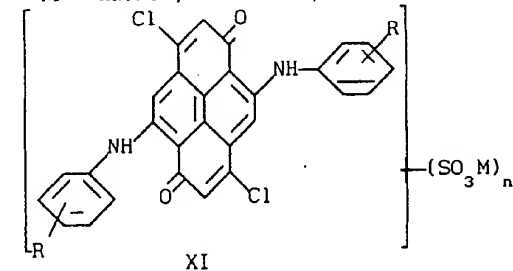
где X = NH, S;  
R = Hal, Alk;  
M - катион; n = 2 - 4,



где R = H, OH, OCH3;  
M - катион; n = 2 - 4,

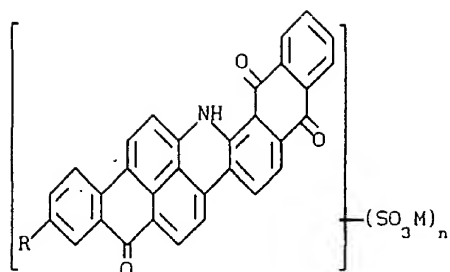


где R = H, OH, OCH3;  
M - катион; n = 2 - 4,

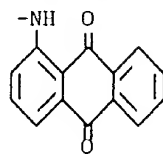


где R = H, Hal, Alk, OAlk, OPh, ArNH;  
M - катион; n = 2 - 4,

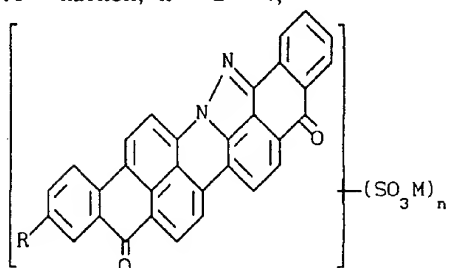
17



XII



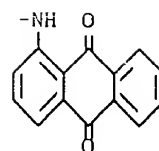
где R = H, Br, NHAr,  
M - катион; n = 2 - 4,



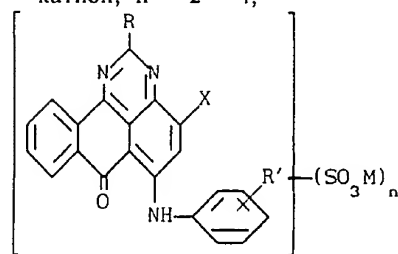
XIII

2114884

18

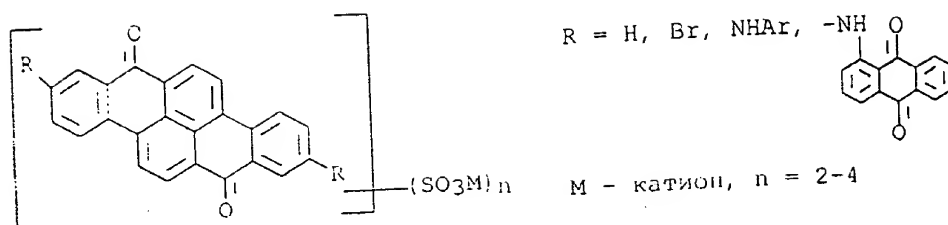


где R = H, Br, NHAr,  
M - катион; n = 2 - 4,

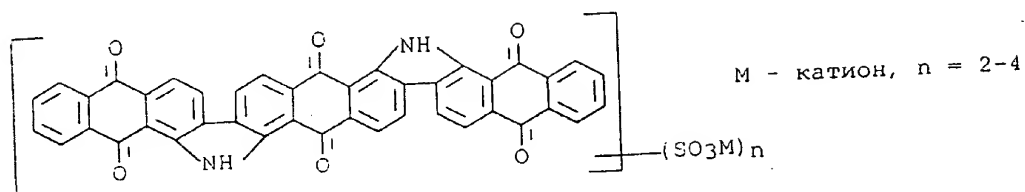


XIV

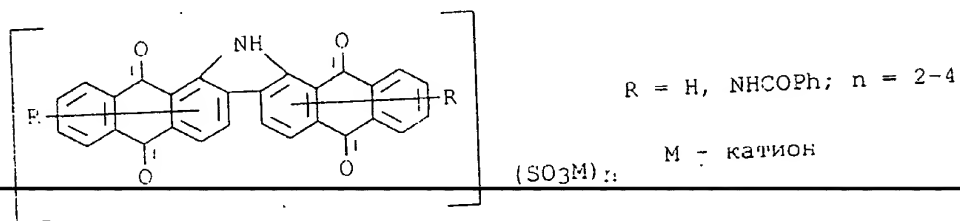
где X = H, Br, SO<sub>3</sub>M;  
R = H, Ar;  
R' = H, Hal, Alk, OAlk, NHPh, OPh;  
M - катион; n = 2 - 4,  
способные к образованию лиотропной жид-  
кокристаллической фазы, для дихроичных  
поляризаторов света.



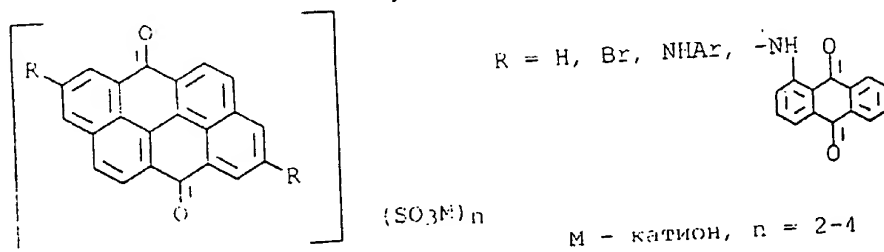
I



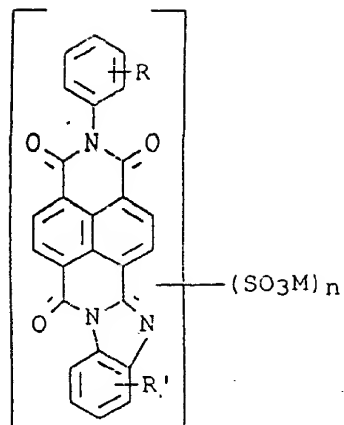
II



III



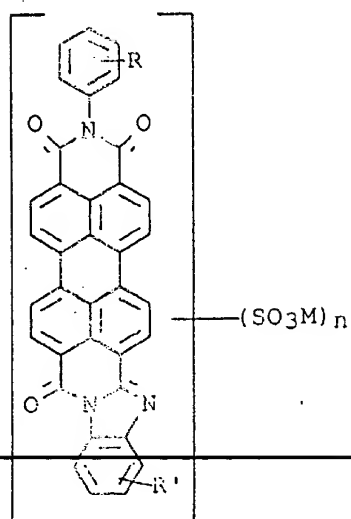
IV



R, R' = H, Hal, Alk, OAlk,  
OPh, ArNH

M - катион, n = 2-4

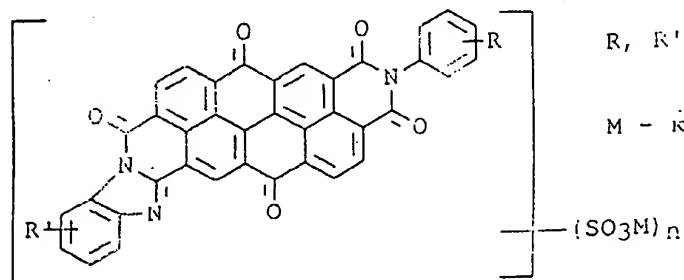
V



R, R' = H, Hal, Alk, OAlk  
OPh, ArNH

M - катион, n = 2-4

VI

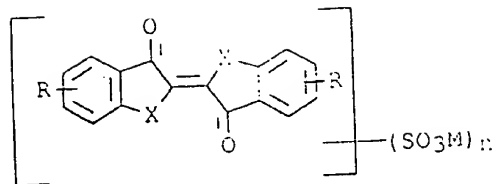


R, R' = H, Hal, Alk, OAlk,  
OPh, ArNH

M - катион, n = 2-4

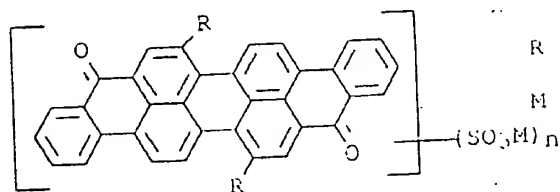
VII





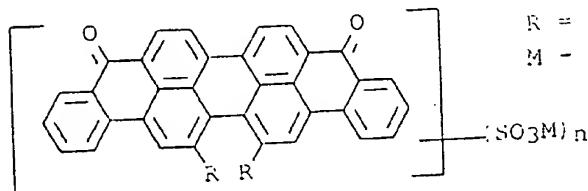
X = NH, S;  
R = Hal, Alk  
M - катион, n = 2-4

VIII



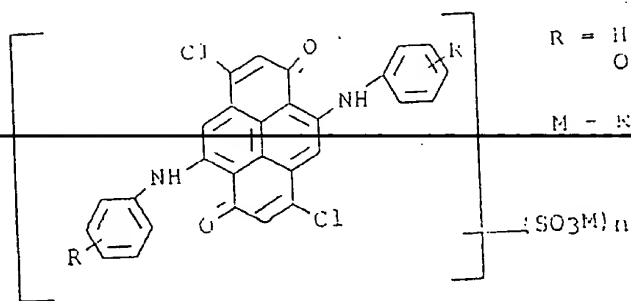
R = H, OH, OCH<sub>3</sub>  
M - катион, n = 2-4

IX



R = H, OH, OCH<sub>3</sub>  
M - катион, n = 2-4

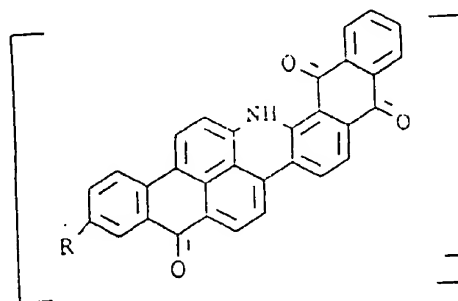
X



R = H, Hal, Alk, OAlk,  
OPh, ArNH

M - катион, n = 2-4

XI



R = H, Br, NAlk, -NH

M - катион, n=2-4

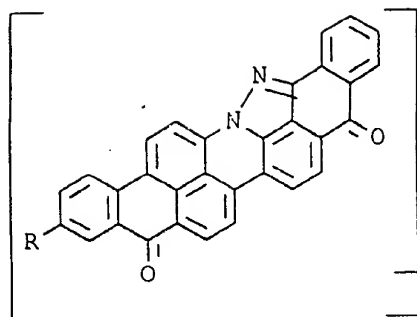
—(SO<sub>3</sub>M)<sub>n</sub>

XII

25

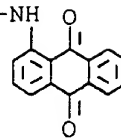
2114884

26

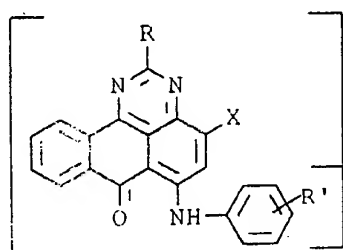


XIII

R = H, Br, NHAr, -NH



M - катион, n = 2-4



XIV

X = H, Br, SO<sub>3</sub>M; R = H, Ar;  
 R' = H, Hal, Alk, OAlk, NHPh, OPh;  
 M - катион, n = 2-4

ТАБЛИЦА  
Характеристики дихроичных поляризаторов света (ДПС)  
на основе заявляемых красителей

No	Краситель формулы:	Дихроичное отношение	Цвет ДПС
1	2	3	4
1.	I, R=Br, n=2	16.0	желтый
2.	I, R=H, n=3	15.7	желтый
3.	II, n=3	18.7	желтый
4.	III, R=H, n=2	15.7	желтый
5.	III, R=5-CONHPh, n=4	16.8	оранжевый
6.	III, R=4,5'(CONHPh) <sub>2</sub> , n=3	15.0	коричневый
7.	III, R=4-CONHPh, n=2	16.8	серо-зеленый
8.	IV, R=NH-1-антрахинонил, n=2	15.5	серый
9.	IV, R=H, n=3	17.6	оранжевый
10.	V, R=CH <sub>3</sub> O, R'=H, n=2	20.4	желтый
11.	V, R=NHPh, R'=CH <sub>3</sub> , n=3	19.0	оранжевый
12.	VI, R=R'=H, n=2	16.0	красно-фиолетовый
13.	VI, R=OPh, R'=Cl, n=2	21.6	красно-фиолетовый
14.	VII, R=CH <sub>3</sub> , R'=H, n=2	15.0	красно-серый
15.	VII, R=NHPh, R'=CH <sub>3</sub> , n=3	16.7	серый
16.	VIII, R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, n=2	19.6	оранжевый
17.	VIII, R=CH <sub>3</sub> O, n=2	18.0	оранжевый
18.	VIII, R=Cl, n=2	15.6	розовый
19.	IX, R=H, n=4	15.4	фиолетовый
20.	IX, R=CH <sub>3</sub> O, n=2	17.6	голубой
21.	IX, R=OH, n=3	16.0	голубой
22.	X, R=H, n=4	19.7	синий
23.	X, R=OH, n=3	20.3	синий
24.	X, R=CH <sub>3</sub> O, n=2	22.1	синий
25.	XI, R=H, n=2	16.8	зеленый

1	2	3	4
26. XI, R=Cl, n=2		16.0	зеленый
27. XI, R=CH <sub>3</sub> O, n=2		17.5	зеленый
28. XII, R=H, n=3		23.3	серо-зеленый
29. XII, R=Br, n=2		19.6	зеленый
30. XII, R=NH-I-антрахинонил, n=4		22.5	серый
31. XIII, n=3		19.6	серый
32. XIV, R=Ph, R'=NHPh, X=Br, n=2		18.6	красный

Заказ 18 Подписное

ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720

113834, ГСП, Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.

Производственное предприятие «Патент»